

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-118987

(43)Date of publication of application : 12.09.1980

(51)Int.Cl. C09K 3/28
C09K 3/10

(21)Application number : 54-026541

(71)Applicant : DAINICHI NIPPON CABLES LTD

(22)Date of filing : 06.03.1979

(72)Inventor : OMAE TOSHIKAZU
KAIDE TAMOTSU
TANIGUCHI JINICHI

(54) FOAMING FIREPROOF COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A putty-like foaming fireproof composition that is made by impregnating swelling graphite with phosphorus or phosphorous compound, thus forming continuous carbide foam effective against super heating and fire proofing when heated, with prevention of the formation of finely foamed swelling graphite.

CONSTITUTION: Said composition comprises (A) 100pts.wt. of swelling graphite and (B) 5W300, preferably 20W100pts. of phosphorus or phosphorus compound such as phosphorus pentoxide. More preferably, (C) at least one selected from (a) 10W70pts. of an organic liquid or semisolid such as hydrocarbon, (b) 25W70pts. of polyhydric alcohol as monopentaerythritol or hydrocarbon, (c) 25W75pts. of a foaming agent such as finely powdered melamine and (d) grease such as lithium soap grease is added to 100pts. of the resulting composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本國特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—118987

⑮ Int. Cl.³
C 09 K 3/28
3/10

識別記号 庁内整理番号
7229—4H
6526—4H

⑯ 公開 昭和55年(1980)9月12日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 発泡性防火組成物

尼崎市東向島西之町 8 番地大日
日本電線株式会社内

⑰ 特 願 昭54—26541

⑱ 発 明 者 谷口仁一

⑲ 出 願 昭54(1979)3月6日

尼崎市東向島西之町 8 番地大日

⑳ 発 明 者 御前俊和

日本電線株式会社内

尼崎市東向島西之町 8 番地大日

㉑ 出 願 人 大日日本電線株式会社

日本電線株式会社内

尼崎市東向島西之町 8 番地

㉒ 発 明 者 開出保

明 細 書

1. 発明の名称

発泡性防火組成物

2. 特許請求の範囲

1. 膨張性黒鉛とリン又はリン化合物とからなり、リン又はリン化合物の量はリン元素量に換算して膨張性黒鉛/100の重量部あたり5〜30の重量部であることを特徴とする発泡性防火組成物。

2. (a) 有機の液体あるいは半固体、(b) 炭素水素系多価アルコール類又は炭水化合物類、(c) 炭素粉、及び(d) グリース類からなる群から選ばれた少なくとも1種を共存させてなる特許請求の範囲第1項に記載の発泡性防火組成物。

3. 1/15 から 5/5 まで測定した軟化が 1〜20 のバネ状物質である特許請求の範囲第2項の発泡性防火組成物。

4. (e) 元素硫黄、(f) 耐熱性繊維、及び(g) マイクロバレーンからなる群から選ばれた少なくとも1種を共存させてなる特許請求の範囲第3項の発

泡性防火組成物。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、発泡性の防火組成物に関する。

膨張性又は発泡性黒鉛(以下単に膨張性黒鉛と称す)を発泡性の防火用材料として使用する試みが種々行われているが、膨張性黒鉛を火焔で加熱したとき、飛散し易い微細な膨張片が生じるのみで燃焼あるいは防火上有効な発泡炭化物塊となり難い問題がある。

ところで、本発明者らの研究によれば、膨張性黒鉛はリン又はリン化合物の共存下で加熱されると、微細な膨張片の生成を防止し、燃焼あるいは防火上有効な発泡炭化物塊の連塊体乃至発泡炭化物塊を形成させる作用をなす。

本発明は、かかる新知見にもとづいて開発したものである。膨張性黒鉛とリン又はリン化合物とからなり、リン又はリン化合物の量はリン元素量に換算して膨張性黒鉛/100の重量部あたり5〜30の重量部であることを特徴とする

1/5 頁

る発泡性防火組成物を提案するものである。

膨張性黒鉛は、加熱されたとき黒鉛層間化合物の熱分解により膨張する性質を有するものであつて、本発明においては公知のものが用いられる。たとえば、層間化合物として黒鉛酸性硫酸塩、ナトリウム黒鉛、カリ黒鉛、塩化黒鉛、臭素化黒鉛、フッ化黒鉛、黒鉛硫化物、塩化アルミニウム黒鉛化合物、塩化第二鉄黒鉛化合物等を有するものが例示し得る。その他、特公昭53-42175号明細書、特開昭53-109511号明細書、特開昭53-84421号明細書、武井武、阿部千尋編、新しい工業材料の科学、A-8炭素と黒鉛製品、金沢出版(1968)等に記載のものも使用することができる。

リン又はリン化合物としては、赤リン、黄リン等のリン単体又はリン元素を分子中に含む無機又は有機の化合物が用いられる。本発明においては、リン元素自体の作用で膨張性黒鉛の発泡を前記した通りに改良するのでリン化合物としては、その化学種は問わない。たとえば三環

(3)

性黒鉛の発泡状態の改善効果が乏しく、一方300重量部より多いと組成物の発泡率が小さくなる。従つて、リン又はリン化合物の使用量はリン元素量にして膨張性黒鉛100重量部あたり10-150重量部、特に20-100重量部とするのが好ましい。

本発明においては、粒状あるいは粉末状の膨張性黒鉛と粒状、粉末状、あるいは板状のリン又はリン化合物とを単に機械的に混合するのみでよい。粒状、粉末状の本発明の組成物は、自己形態保持性はないが、底壁、側壁でかこまれる場所等に使用して充分発泡防火機能を発揮する。

本発明の組成物(以下特定発明組成物と称す)は、以下に記載する(1)-(4)成分の一種又は二種以上を用いると一層好ましい。

(1)成分-有機の液体あるいは半固体;

(2)成分は、室温(約20℃)下で粒状、あるいは半固体状を呈し、かつ210℃において50-100,000c. st.の粘度を有するものが用

(5)

化リン、五環化リン等のリン酸化合物類、次亜リン酸、亜リン酸、二亜リン酸、次リン酸、オルトリン酸、ポリリン酸、メタリン酸、ウレトリン酸、等のリン酸類、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、二リン酸ナトリウム、三リン酸ナトリウム、二リン酸カリウム、三リン酸カリウム等のリン酸塩類、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等リン酸エステル類、メラミンホスフェート、ジアニールウレアホスフェート、ウレアホスフェート、ポリホスホリルアミド、ポリリン酸アンモニウムのアンモニウムの一部をメラミンにて置換したポリリン酸アミド等の有機リン化合物類、三塩化リン、五塩化リン等のハロゲン化リン類、等を例示することができる。

リン又はリン化合物の使用量は、リン元素量に換算して膨張性黒鉛100重量部あたり5-300重量部である。リン量が5部未満では膨

(4)

いられる。上記で云う半固体状とは1/5KJ560-1969で測定した稠度(円錐の突針入深さの10倍値)が50以上のものである。特定発明組成物は概して自己形態保持性の乏しいものが多いが、本(4)成分と均一な混合物とすることによりバタ状物質となすことができるので防火材料として有効に使用し得る。しかもリン又はリン化合物による膨張性黒鉛の発泡改善効果は損われることはない。

(1)成分は化学的には炭化水素類であるが、炭素原子10個あたり水素以外の元素たとえば酸素、窒素、ハロゲン、価数を6個以下の貴金属を含む有機化合物も使用することができる。更にシリコン類も使用することができる。例を挙げると、メチン、プロピレン、エチレン等のオレフィンの低乃至中重合体類、石油系炭化水素油類、ポリアルトレングリコール油類、塩素化パラフィン、臭素化エポキシ、塩素化ジフェニル、塩素化トリフェニル等のハロゲン化有機物質類、クロロブレン、ウレタン、メタジエン、

(6)

ニトリル等のゴム類の重合体等のシリコン類等である。室温で固体の天然又は合成の有機物質とその他の有機物質、たとえば有機液体、との混合物であつて上記した要求を満たすものも同成分として使用することができる。かゝる混合物の例としては各種のゴム、プラスチック類、ワックス類、ロジン類等と先に例示した有機物質との混合物が挙げられる。同成分の使用量は特定発明組成物100重量部あたり10〜300重量部程度である。製造、加工性に便れかつ適当な稠度を有するパテを得るためには、同成分として、毎に200°Cにおける粘度が200〜10,000cPのものを用い、かつ特定発明組成物100重量部あたり同成分を10〜70重量部使用すると良い。

(b)成分—炭化水素系多価アルコール類又は炭水化合物類；

下式で示されるOH指数が15〜35でありカーボン含有量が35〜70重量部のものが用いられる。

(7)

(c)成分—発泡剤；

(c)成分としては、加熱により分解して酸素ガス、一酸化炭素、炭酸ガス、アンモニアガス等を放出するものが用いられる。

その分解温度は120〜400°C程度のものが好ましい。たとえば、メラミン、尿素ホルムアルデヒド、アミノ酢酸、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、メラミンとホルムアルデヒドとを付加縮合反応させて得られる常態で固体の単体又は半環状のメラミン樹脂、ジアジン等の有機アミン類、ジシアジファミド、フタルイミド、ポリアミド樹脂、カゼイン、アソジカルボンアミド、ニトロリズルンアミド等の有機アミド類、塩素化パラフィンパラクロロメチレン、テトラクロロフタル酸樹脂、ペンタクロロフェニル、グリセニールエーテル等のハロゲン化有機化合物類、ベンゼンスルホンヒドラジド等のスルホンヒドラジド類、及びアミノグアニルウレア等のグアニル化合物類である。このうち好ましいものとし

(8)

$$\text{OH 指数} = \frac{1 \text{ 分子中の OH 基の数}}{\text{分子 量}} \times 100$$

炭化水素系多価アルコール類の例としてはエノヤンタエリスリトール、ジエノタエリスリトール、トリエノタエリスリトール、トリエチレングリコール、リシトール、セリレンノール、ポリエノタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチルグリコール、イソリトール等があり、炭水化合物類の例としてはチタストリン、糖粉、グルコース、澱粉等がある。これらのうち好ましいものはエノヤンタエリスリトール、ジエノタエリスリトール、トリエノタエリスリトール及び澱粉である。

(b)成分の使用量は、特定発明組成物100重量部あたり10〜150重量部特に35〜70重量部程度が適当であつて、(b)成分の使用により組成物の発泡炭化物の強度が増大する。

(8)

ては、メラミン、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、ジシプリンジファミド等である。特に好ましいものは300メッシュのを全体の少くとも75%は通過する微粉末のメラミンである。(c)成分の使用量は特定発明組成物100重量部あたり10〜150重量部、特に35〜70重量部であり、(c)成分の併用により発泡度が大きくなる。

(d)成分—グリース類；

(d)成分としては、天然又は合成の分散液に増稠剤を分散させた稠固で粘糊ペースト状あるいは半固体状の所謂潤滑グリースまたは単にグリースとして知られているものが用いられる。増稠剤の例では、金属石けん類、たとえばBa、Sr、Zn、Pb、Cd、R、Na、Ca、Li、Al等の金属の高級脂肪酸塩、非石けん類、たとえばイントナイト、シリカゲル、フタロシアニン等である。分散媒の例では、トランス油、スピンドル油、ケーブル用絶縁油、マシン油等の石油系液体潤滑油類、ロジン油、ヒマシ油、オリ

(9)

ー油、鯨油等の天然油類、ポリブテン、塩素化パラフィン、ポリエチレングリコール等の合成潤滑油等である。グリースの具体例としては石けん系グリースにはナトリウム石けんグリース、カルシウム石けんグリース、リチウム石けんグリース、アルミニウムコンプレックスグリース、バリウム石けんグリース等があり、非石けん系グリースにはバントナイトグリース、シリカゲルグリース等がある。その他潤滑油等の「潤滑油とグリース」(第402-4/9頁、三井出版株式会社、昭和45年2月発行)に記載のグリースも用いられる。これらグリースのうち好ましいものはJIS K 2560-1969で測定した稠度(円錐の突針入度の10倍値)が300-500のものであり、特に上記稠度を有するリチウム石けんグリース、アルミニウムコンプレックスグリース、バントナイトグリース、シリカゲルグリースが好ましい。

(d)成分の使用量は、特定発明組成物100重量部あたり3-200重量部、特に10-70

(11)

(e)成分としては、ゴム、プラスチックに通常使用される無機充填剤類、たとえばクレー、タルク、水和アルエチシリカ、酸化チタン、珪酸ジレコニウム、金属粉末等、あるいは前記の成分において示したグリースの増潤剤類たとえばバントナイト等が例示し得る。(f)成分の使用量は、100重量部あたり3-200重量部、特に20-100重量部であつて、(e)成分の併用により発熱炭化物の強度が増大する利点がある。

(f)成分-耐熱性繊維；

(f)成分としては少なくとも200℃の温度においては軟化又は分解することのない有機又は無機物質で構成されたものの1種又は2種以上が用いられる。かかる物質の繊維材料の例としては、石棉、ガラスウール、ロックウール、カーボン繊維、アルミニウム、鉄、銅等の金属の繊維、フェノール樹脂、ポリブチレン、ポリイソブチレン、ポリブチレン、テフロン等の耐熱性有機ポリマーの繊維等が例示し得る。耐熱性繊維

(12)

特開35-118967(4)

層部であり、(d)成分の使用により、バネ状物質となり得る。

本発明において、特定発明組成物は(d)成分又は(e)成分と(f)成分又は(g)成分とを併用してなるバネ状組成物として用いると好ましく、更に特定発明組成物と(d)成分、(e)成分、(f)成分、及び(g)成分とからなるバネ状組成物として用いると一層好ましい。その場合、各成分の添加量の調節によりJIS A 5752で測定した軟度(20℃、150g円錐針、5秒針入深さ)が1-20、特に3-15のバネ状物質となすと、成形加工性、ケーシング通孔等の各種開孔への充填性及び発熱防火性の一層優れたものとなる。

上記した各種のバネ状物質の製造にあたり、更に下記の(e)-(g)成分の1種又は2種以上を併用すると一層好ましい。その場合、それら成分の併用によつても得られたバネ状組成物の軟度を上記の値となる様に調節するとよい。

(e)成分-充填剤；

(13)

材料の繊維は、太さ100μm以下、特に20-200μm、長さは0.5mm-100mm、特に1mm-50mmのものが好ましい。

(f)成分の使用量は、特定発明組成物100重量部あたり1-30重量部、特に3-10重量部程度であつて、(f)成分の併用により、バネの常態における強度、気密性が高まる。

(g)成分-マイクロバルーン；

(g)成分は、有機又は無機の物質で形成され、内部に空隙を有する微細粒子である。

上記空隙は大気から閉鎖されていてもよく、大気開口してもよい。平均粒子径が5-1000μm、好ましくは10-200μmであり、かさ密度(ρ_{app})0.01-0.7、好ましくは0.1-0.5のもの1種又は2種以上が用いられる。マイクロバルーンの例としては、山崎のガラス(レウマ)、山崎のガラス(レウマ)等のガラスからなるガラスバルーン類、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合樹脂、山崎のガラス(レウマ)等の

(14)

合成樹脂からなるプラスチックバルーン類、カーボンバルーン類等である。

④成分の使用量は、特定発明組成物100重量部あたり5-200重量部、特に10-100重量部程度であり、④成分の併用により発泡発化物の断熱性が向上する。

上記した諸成分からなるバツ状物質は、必要配合成分を通常の混練機を用いて機械的に混合することにより容易に製造し得る。

以下、特定発明組成物の実施例及びバツ状物質等本発明の他の各種実施例の効果を示す。

〔実施例1-4、比較例1〕

平均粒度40以下の膨脹性黒鉛のみをルツェルに入れ、バーナにて下から約800℃に加熱すると、炭黒鉛は発泡するも発泡倍率は互に適合せず、きわめて飛散しやすい状態であつた。次に上記と同じ膨脹性黒鉛100重量部と五酸化リン100重量部とからなる組成物（膨脹性黒鉛：リン元素量=100：40）〔実施例1〕及び膨脹性黒鉛100重量部とシリコン酸アミ

09

酸；適度の弾性を有し、手ざわりのしなやかなもの。

良；硬と不可の中間。

不可；弾性に乏しくまとまりの悪いもの。

〔軟度〕

115 A 573.5による軟度（20℃、150g円錐針、5秒、針入長さ、mm）を測定し次の三段階に判定する。

A；10-50

B；51-100

C；101以上

〔発泡性〕

吸製皿（内容量約50ml）に一定量（1g）のバツを入れリン酸バーナーで加熱し発泡状態を観察し、優、良、不可、の三段階に判定する。

優；発泡倍率 50倍以上

良；発泡倍率 5-50倍

不可；発泡倍率 5倍未満

〔発泡時の強度〕

上記発泡性の試験により発泡させたものに

00

特開昭55-118987(5)

F100重量部とからなる組成物（膨脹性黒鉛：リン元素量=100：20）〔実施例2〕につき、上記と同様の方法、条件で加熱したところ、ルツェルの開口部一杯に発泡炭化物塊が生じた。

〔実施例2-13、比較例3-5〕

第1表に示す実施例2-13、比較例3-5の各バツ状組成物を容量25の実験用コニャーで混練製造し、各組成物について後記する試験方法及び評価基準に従い、混練加工性、軟度、発泡性、発泡物の強度を評価した。その結果を同じく第1表に示す。

上記各特性の試験方法及び評価基準は次の通り。

〔混練加工性〕

容量25、攪拌翼3枚の実験用コニャーに各組成の成分を夫々規定量投入し、速度800で40分間攪拌し、出来上つた混合物のまとまり状態を肉眼及び指触に観察し、優、良、不可の三段階に判定する。

00

100gの分銅をのせ崩れの状態により優、良、不可の三段階に判定する。

優；崩れないもの

良；若干崩れるもの

不可；崩れるもの

特許出願人

大日本電機株式会社

代議者代表取締役 清田 正二

- (1) シェパード硬度 0.210°F の粘度 4030 cP (日本石油化学製)
- (2) 25°C の粘度 30,000 cP (電気化学機製)
- (3) 25°C の粘度 100,000 cP (同上)
- (4) シェパード硬度 0. 例示: 210. 沸点 210°C 以上
- (5) 粘度 4030 cP 全通 (中央化学機製)
- (6) トリクレシメスフエート
- (7) 電阻率 0.07 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 長さ 1~5 μm
- (8) " 1/3 μm 長さ 4 μm
- (9) " 1/8 μm 長さ 6 μm
- (10) 平均粒子径 10 μm (日本カインール機製) カインール (昭和産業機製) ハイグライト 500